

# 天然纤维增强地质聚合物和水泥基复合材料综述

玛法·阿德夫斯·泰耶, 耶路撒冷莫拉诺卡马戈, 朱迪思·博卡奇尼, 丹尼尔·罗瑟, 阿尔多·蒂拉洪·雷达  
高分子材料与工程系、弗莱堡大学、德国

**摘要:** 在建筑和工业应用中使用生态材料有助于最大限度地减少新技术对环境的影响。在这种情况下, 水泥和地质聚合物行业正在考虑将天然纤维作为开发复合材料的可持续增强材料。天然纤维是可再生、可生物降解和无毒的, 与合成纤维对应物相比, 它们表现出有吸引力的机械性能。然而, 它们的亲水特性使它们容易受到大量水分吸收的影响, 从而导致与基体的润湿性差并削弱纤维-基体界面。因此, 对天然纤维进行改性和功能化策略以调整界面性能并提高水泥和地质聚合物基复合材料的耐久性和机械性能变得非常重要。本文介绍了对天然纤维进行的物理、化学和生物预处理、它们的结果以及对水泥和地质聚合物复合材料的纤维-基体界面的影响。此外, 还讨论了用于此类复合材料的天然纤维的降解机制。本次审查以总结性评论和建议作为结束, 这些建议将通过在该领域的进一步深入研究来解决。

**关键词:** 地质聚合物; 纤维; 复合材料; 界面相; 表面处理

## A Review on Natural Fiber-Reinforced Geopolymer and Cement-Based Composites

Marfa Adefrs Taye, Eyerusalem Molano Camargo, Judith R. Boccaccini, Daniel A. Roether, and Aldo Tilahun Redda

Department of Polymer Materials and Engineering, University of Freiburg, Germany.

**Abstract:** The use of ecological materials for building and industrial applications contributes to minimizing the environmental impact of new technologies. In this context, the cement and geopolymer sectors are considering natural fibers as sustainable reinforcement for developing composites. Natural fibers are renewable, biodegradable, and non-toxic, and they exhibit attractive mechanical properties in comparison with their synthetic fiber counterparts. However, their hydrophilic character makes them vulnerable to high volumes of moisture absorption, thus conferring poor wetting with the matrix and weakening the fiber-matrix interface. Therefore, modification and functionalization strategies for natural fibers to tailor interface properties and to improve the durability and mechanical behavior of cement and geopolymer-based composites become highly important. This paper presents a review of the physical, chemical and biological pre-treatments that have been performed on natural fibers, their results and effects on the fiber-matrix interface of cement and geopolymer composites. In addition, the degradation mechanisms of natural fibers used in such composites are discussed. This review finalizes with concluding remarks and recommendations to be addressed through further in-depth studies in the field.

**Keywords:** geopolymers, fibers, composites, interphases, surface treatments

### 引言:

对节能建筑和工业材料的需求刺激了结合天然纤维和更环保基体的复合材料的发展。文献报道了使用天然纤维带来的显着好处, 包括可生物降解性、可再生性、低密度、相对较高的比强度特性、减少工具磨损(对加工设备的磨损更少)和低成本。另一方面, 地质聚合物

越来越受到人们的关注, 因为它们可以在低温下生产, 并且可以由粉煤灰(燃煤发电站的副产品)等工业废料和偏高岭土(煅烧高岭土)等无机硅铝酸盐材料制成。地质聚合物基本上是由基于硅铝酸盐的来源和与水混合的碱性活化剂合成的, 可用于广泛的应用。在这种情况下, 天然纤维已被提议作为其他(合成)增强元素的环

保替代品，以开发地质聚合物复合材料。在这方面，文献报道了用未经处理的棉、剑麻和椰壳纤维增强的粉煤灰地质聚合物的压缩强度有所提高。Kriven 等人还报道了与未经处理的复合材料相比，用碱处理的竹纤维和碱处理的黄麻编织增强的偏高岭土地质聚合物的拉伸和弯曲强度有所提高。此外，在地质聚合物基质上观察到的这些纤维的印记表明该处理提供了增强的界面结合。此外，研究人员有动力开发替代方法，通过用天然纤维增强水泥复合材料来减少生产水泥复合材料的碳足迹。然而，用于水泥和地质聚合物复合材料的天然纤维的主要缺点是源自木质素-半纤维素化合物的极化羟基含量高，导致抗吸湿性差，尺寸稳定性（收缩和膨胀）低，以及耐火能力低。因此，一些研究集中在评估通过对纤维进行定制表面改性来提高天然纤维性能和与水泥基和地质聚合物基体相容性的策略。

在混凝土中添加再生纤维（RF）可能是使材料更环保的一步。塑料包装生产是产生的城市垃圾总量的重要组成部分。塑料垃圾是不可生物降解的，被丢弃在垃圾填埋场，对环境产生负面影响。已经努力从塑料废料中产生纤维，并将其用于混凝土生产。已通过多种方式研究了塑料废纤维对 CBC 性能的影响。根据一些研究，使用 1-1.5% 的废塑料纤维可将弯曲强度（FS）提高约 70%，而另一些研究报告称，随着废塑料纤维含量的增加，强度会降低。由于混凝土的高消耗和回收利用的重要性，已建议在 CBCs 中利用废弃 RF，并引起了研究人员的兴趣。已有报道应用废弃的再生钢纤维（WRSF）来提高 FRC 的机械性能（MPs）。最近，研究了 WRSF 对混凝土弯曲、拉伸和后开裂行为的影响，结果表明 WRSF 的加入提高了混凝土的残余强度。在混凝土制备中使用废轮胎胶粉和回收的粗骨料有助于建筑行业的长期可持续性。此外，对 WRSF 增强 CBC 的力学性能和耐久性的研究表明，与普通混凝土相比，WRSF 的添加提高了混凝土的抗冲击性、收缩行为和裂缝扩展。最近的一项审查得出结论，使用 WRSF 是可行的，它是与工业钢纤维（ISF）相关的混凝土性能改进的大部分原因。已经进行了几项研究以确定废再生塑料纤维（WRPF）掺入对混凝土复合材料的劈裂拉伸强度（STS）的影响，他们发现复合材料的 STS 有所改善。在水泥复合材料中加入废弃的再生地毯纤维（WRCF）会导致其抗压强度（CS）降低。已经进行了许多研究来确定 WRPF 对水泥复合材料的 FS 的影响。一些研究人员报告了 FS 的整体改善。相反，随着 WRPF 的加入，FS 有所下降。一般来说，WRCF 在一定程度上提高了复合材料的 STS 性能。

考虑到纤维处理对复合材料技术成功的重要性，提

出的方法的数量和不同的结果促使我们准备了本综述论文。因此，本文无意全面回顾迄今为止开发的所有天然纤维增强水泥基或地质聚合物复合材料。本文对天然纤维预处理对水泥和地质聚合物基复合材料界面的影响进行了综述。内容分为以下五个主要部分：(i) 天然纤维的微观结构、化学成分和性能的概述；(ii) 描述影响植物纤维与水泥或地质聚合物基基质之间的界面粘合力的主要过程；(iii) 纤维-基质界面粘合机制的概述；(iv) 在水泥和地质聚合物复合材料中用作增强材料的天然纤维的预处理；(v) 改性天然纤维-基质界面的研究。审查以结束语和对该技术的未来展望结束。

## 一、天然纤维

有机天然纤维可分为两类：植物纤维和动物界衍生的纤维。此外，这些复合材料中还包含农业废弃物，例如燃烧稻壳过程中产生的稻壳灰和甘蔗生产中产生的甘蔗渣。

### 植物纤维

植物纤维本身就是精心设计的分层复合材料，主要由纤维素、半纤维素、木质素、果胶、蜡和一些水溶性材料组成。单根植物纤维的结构主要由以下成分组成：管腔和负责植物吸水行为的中心腔以及几个壁层，这些壁层分为初级和次级壁。初生壁（P）由具有随机取向的纤维素微纤维组成，以允许细胞在植物生长过程中扩张。次生壁（S）被细分为三个子层。次生壁层的纤维素微纤维呈现具有螺旋缠绕图案的限定取向。简而言之，细胞壁由涂有半纤维素结构的纤维素微纤维构成，半纤维素结构嵌入半纤维素和木质素的基质中。

#### i) Cellulose

纤维素主要由以长链连接的葡萄糖单元组成。这些被称为元素原纤维，它们连接起来形成微原纤维。纤维素组分由结晶区和无定形区组成，其中结晶区明显与微纤维的核心相关，而无定形区与微纤维外部相关。文献报道，棉花、大麻、curaua、黄麻、菠萝、苧麻和亚麻纤维的纤维素含量最高（70-96%），而竹、甘蔗渣和椰壳纤维的纤维素含量最低（20-45%）。

#### ii) 半纤维素

半纤维素是一组复杂的多糖（主要是葡萄糖、甘露糖、半乳糖、木糖和阿拉伯糖），被认为是纤维素和木质素之间的介质。半纤维素与木质素共价连接，并通过氢键与微纤维纤维素结合。

半纤维素通常是无定形的，并且含有最高比例的细胞壁可接近的 OH 基团，这与吸湿能力和较低的热稳定性有关。人们普遍认为，半纤维素赋予植物粘弹性，因为它的降解导致刚度和脆性的增加。

### iii) 木质素

木质素是完全无定形的，由一组具有脂肪族和芳香族成分的复杂烃聚合物组成。该结构负责植物的刚度和高度以及对微生物攻击的保护，以及作为中间薄片区域细胞壁之间的化学粘合剂。木质素的机械性能低于纤维素和半纤维素。

### iv) 果胶

果胶是杂多糖的统称。果胶赋予植物柔韧性，主要存在于叶子和果实中。果胶在氢氧化铵的碱性环境中易溶于水。

### v) 脂肪、蜡和脂质

最后，由不同类型的醇组成的脂肪、蜡和脂类在室温下不溶于许多溶剂和水中。它们可作为抵御微生物攻击的保护屏障，并防止植物的干燥过程。一般来说，它们的存在会对天然纤维的加工、质量和润湿性产生负面影响。

植物来源纤维的微观结构和化学成分对其力学性能有很大影响，其中结晶纤维素的含量和聚合度以及微纤维的取向起着重要作用。因此，可以表明具有较高纤维素含量和聚合度以及较低微纤维取向角的植物纤维表现出较高的机械性能。Komuraiah 等人证实了这些发现，他们可以证明拉伸强度与纤维素呈正相关，但受木质素含量的负面影响。另一方面，比杨氏模量受纤维素、半纤维素和蜡含量的正向影响，而木质素和果胶含量降低了比纤维杨氏模量。关于水分增加，半纤维素和木质素被证明是植物纤维吸水能力的主要原因，而果胶的影响可以忽略不计。

### 动物纤维

动物纤维由不同类型的蛋白质组成。这些纤维要么来自哺乳动物（毛发），要么来自某些无脊椎动物，如蚕。动物纤维最常见于长毛动物，如绵羊和山羊，以及长毛动物，如兔子、貂皮和狐狸。这些蛋白质纤维起到保护细胞、组织和生物体的作用，并有助于促进弹性、支架和稳定性。通常，纤维的性质由形成多肽链的氨基酸的序列和类型决定。动物纤维的主要部分以  $\alpha$ -角蛋白为代表，具有复杂的结构和不同的化学成分。角蛋白是不溶的并且化学上不反应。大多数哺乳动物纤维包括三个主要的形态成分：皮质、角质层和髓质。皮层由纤维的主要部分组成，它决定了它们的机械性能。角质层是纤维的外部部分，起到保护层的作用。角质层有一层蜡质涂层，有助于阻止水渗透到纤维中。髓质是纤维的中心部分。髓质的退化降低了纤维的质量，导致纤维强度降低。

动物纤维具有与植物纤维相似的高吸湿性。此外，

动物纤维的化学成分似乎促进了与地质聚合物基质的相互作用并提高了纤维对碱介质的抵抗力。Alzer 等人研究了羊毛纤维增强的地质聚合物复合材料的性能。研究结果表明，羊毛纤维中的氨基酸基团与地质聚合物基质的碱金属发生反应。此外，羊毛纤维在地质聚合物的碱性溶液中发生降解反应，形成羊毛硫氨酸，从而在一定程度上降低了羊毛的碱溶解度。

尽管动物纤维已被证明是一种有前途的可再生增强材料，并且与植物纤维相比可以表现出更好的耐碱性能，但仍需要更多的研究来阐明它们在水泥和地质聚合物复合材料中的应用。事实上，报告使用动物纤维作为地质聚合物和水泥基体增强材料的研究数量非常有限。因此，本综述主要关注用植物纤维增强的复合材料。

## 二、植物纤维与水泥和地质聚合物基基质之间的界面粘附

### 影响界面附着力的一般因素

在基于波特兰水泥的基质中，植物纤维通常会受到三种不同的作用，这些作用会对它们与基质的粘附产生负面影响：

(i) 由于纤维的水溶胀过程，纤维/基体界面的脱粘。

(ii) 从纤维（半纤维素和木质素）的无定形区域的降解开始进行的碱水解，并以结晶纤维素微纤维的除纤维化结束。

(iii) 由于水泥水化产物（主要是氢氧化钙）沉积到纤维表面并进入管腔而导致纤维矿化。

关于地质聚合物复合材料，天然纤维的降解机制及其对老化地质聚合物复合材料性能的影响仍未得到广泛研究。只有少数研究人员解决了这个问题。Ye 等人最近进行的一项研究得出结论，纤维中较高的纤维素含量会导致偏高岭土基复合材料的结构更致密和延展性破坏。然而，较高浓度的半纤维素和木质素不仅降低了抗压强度和抗弯强度，而且增加了基质的孔隙率。用 20% 纯半纤维素增强的地质聚合物的 FTIR 光谱显示，在 1610  $\text{cm}^{-1}$  附近存在一个与羧酸根阴离子 ( $\text{COO}^-$ ) 相关的新峰。他们将此峰与地质聚合物复合材料的性能差相关，其中半纤维素碱性降解产生的羧酸通过降低地质聚合过程所需的碱性环境而降低了地质聚合度。在另一项研究中，Alshaaer 等人在环境条件下对未改性丝瓜纤维增强的偏高岭土地质聚合物进行了 20 个月的老化研究。他们发现老化使弯曲强度提高了近 12%，因此强调偏高岭土地质聚合物合成的高碱性条件不会降解丝瓜纤维。

植物纤维劣化机制的更多细节将在以下部分中描述。讨论将主要集中在水泥基体的降解上，因为在地质聚合物领域的研究很少。

### 植物纤维水分对复合材料的影响

植物纤维固有的极性亲水性是其成功用于增强水泥和地质聚合物基质的主要限制之一。植物纤维对水分的敏感性可以用细胞壁中 OH 基团的可及性来解释。纤维素、半纤维素和木质素在它们的表面上含有不同数量的羟基,例如,半纤维素(主要是无定形的)具有最高含量的可与吸附的水分子相互作用的 OH 基团,其次是木质素,它完全是无定形的,但其特点是 OH 基团浓度较低。在纤维素的情况下,位于结晶部分(主要位于微纤维的核心)的 OH 基团被认为是不可接近的,它们不参与与吸附的水分子的氢键键合。然而,存在于无定形纤维素区域中并且通常位于微纤维表面上的 OH 基团可用于与吸附的水相互作用。因此,细胞壁无定形区域中包含的 OH 基团是植物纤维吸湿和尺寸不稳定性的原因。然而,一些研究表明,由溶胀引起的植物纤维的尺寸膨胀在纤维的横截面中占主导地位(40-60%),而其纵向膨胀约为 2-3%。一些研究集中在水分对植物纤维增强的水泥复合材料中的影响。当植物纤维的膨胀和收缩在界面区域引起应力时,就会发生降解过程,从而导致纤维周围的基质出现微裂纹现象。有报道称,吸附在植物纤维亲水基团上的水分子形成大量氢键,在纤维与基体之间形成物理屏障,导致界面附着力减弱和纤维脱粘。一般来说,纤维水分含量的增加会导致弹性模量和强度降低,伴随着最终复合材料中大空隙的形成和主要的纤维拔出失效模式。

### 植物纤维碱降解

当暴露于碱性环境中时,植物纤维的无定形成分会遭受不同程度的降解。Wei 等人将水泥基质中植物纤维的碱性降解分为四个步骤:(i) 木质素和部分半纤维素的降解;(ii) 导致纤维细胞壁完整性和稳定性丧失的半纤维素的完全降解;(iii) 剥离纤维素微纤维;(iv) 纤维素微纤维的失效,因此导致植物纤维的完全降解。在这方面,一些研究报告称,由于纤维素纤维链的半纤维素和无定形区域的分解,碱性水解会影响纤维-基体界面区的完整性,从而损害植物纤维增强水泥的力学性能和耐久性。复合材料。此外,当碱性侵蚀进行时,水合水泥产品如 C-S-H 和氢氧化钙会穿透纤维的细胞壁。有趣的是, Singh 等人检测到氢氧化钙溶液中碱性侵蚀的程度比氢氧化钠环境中的更严重,即使考虑到后者表现出更高的 pH 值也是如此。有人提出,由于矿化过程,钙离子的存在会导致额外的降解。另一项值得注意的研究研究了硅粉和低钙粉煤灰的掺入作为波特兰水泥的部分替代品,以制备植物纤维增强的复合材料。该研究的目的是评估添加辅助胶凝材料对基质碱度的影响。他们观察

到加入硅灰的基质中碱度降低,与掺入低钙飞灰所显示的碱度降低有限形成对比。此外,Wei 等人指出,偏高岭土的掺入在一定程度上防止了水泥复合材料中植物纤维的矿化和碱水解。

### 植物纤维矿化

植物纤维的矿化通常是由氢氧化钙(CH)和 Ca<sup>++</sup> 离子从水泥基质和孔隙溶液迁移到植物纤维的壁细胞、内腔和空隙中引起的,其中 CH 结晶。尽管这些水泥水化产物在纤维附近的沉淀增加了纤维表面对水泥基体的亲和力,但由于矿化作用的结晶过程会腐蚀纤维素微纤维并破坏各种纤维组分之间的结合。因此,这种复合材料由于纤维的脆化而表现出主要的纤维断裂失效,伴随着较低的延展性和韧性以及降低的抗弯强度能力。此外,这种变化伴随着植物纤维的部分降解,导致纤维-基体结合的恶化,损害了复合材料的耐久性能。

## 三、界面结合机制

### 作用机制概述

复合材料的微观结构包括纤维(增强材料)、基体和界面。基体的作用是保护纤维免受环境的负面影响,并将负荷转移到纤维上。这种保护是由存在于纤维和形成界面的基体之间的薄层提供的。界面的性质和厚度对应力传递具有重要作用,并影响增强复合材料的力学性能。

一般来说,根据纤维-基体界面的特定粘合情况,几种粘合机制可以同时起作用。粘接理论一般由以下机制描述:机械连锁、静电、相互扩散和化学键合。

### 水泥和地质聚合物复合材料的粘合机制评估

机械连锁和化学键合是水泥和地质聚合物复合材料中最常见和最相关的现象。一些研究表明,碱处理在处理过的植物纤维上提供了粗糙的表面,因此促进了纤维与基体的机械互锁,从而提高了用这种改性纤维增强的复合材料的机械性能。关于化学键合机理,对用硅烷处理纤维增强的水泥复合材料的研究表明,硅烷涂层增强了水泥对纤维的附着力,这可能是由于在纤维表面形成了聚硅氧烷网络,从而产生了大量的活性官能团。可以通过形成稳定的键与基体材料发生化学反应。

## 四、水泥和地质聚合物复合材料中用作增强材料的天然纤维的预处理

### 热处理

已经进行了几项研究来分析热处理对天然纤维及其水泥复合材料的影响。Wei 等人发现,与未经处理的纤维相比,在通风烘箱中在 150℃ 下处理 8 小时的剑麻纤维的拉伸强度和杨氏模量分别提高了 45% 和 70%。剑麻纤维增强的机械性能归因于纤维素的结晶度增加,并与经受 30 次干湿循环的混凝土复合材料的显着耐久性相

关，其拉伸和压缩强度分别降低了 21% 和 17%，与未经处理的剑麻复合材料相比，其中机械性能的损失更高，拉伸强度为 34%，压缩强度为 25%。

热处理的另一种变体与热解有关。这是在惰性气氛（无氧）中通过防止燃烧来分解有机材料的常用方法。在另一项研究中，作者检查了在 200℃ 下热解 2 小时对香蕉和甘蔗渣纤维的应用，目的是重新排列纤维素和半纤维素中存在的碳水化合物并实现纤维的脱水。据观察，在热解处理后，甘蔗渣和香蕉纤维的拉伸强度分别提高了 3 倍和 5 倍。与热解纤维表现出的优异机械性能相反，它们的水泥复合材料的机械性能没有显示出显著改善。

#### 水处理

该方法是指在水性介质（如水）或蒸汽流下加热纤维引起的木质纤维素变化。根据操作条件，半纤维素以及纤维素和木质素通过类似水解反应的解聚预计会产生糖低聚物和降解产物。通过在水中加热天然纤维，然后进行洗涤和干燥过程的水热改性是水泥工业使用的一种预处理，目的是从植物纤维中去除水溶性糖和提取物（单宁、树脂、酚类等），在水泥浆凝固过程中充当缓凝剂，从而降低混凝土复合材料的力学性能。参考文献报道的研究证明，将椰子椰壳纤维在水中煮沸 2 小时，然后进行洗涤程序是去除可溶性化学物质的有效方法，因此与用生椰子增强的水泥板相比，抗弯强度提高了 283% 纤维。同样，对使用 diss 纤维（一种来自地中海地区的植物物种）的可行性进行的调查确定，在洗涤步骤之前将纤维在水中煮沸 4 小时是消除水溶性成分（特别是糖）的成功方法，从未经处理的 diss 纤维的 31% 降低到煮和水洗的 diss 纤维的 1%。这些发现可以解释用经过处理的 diss 纤维增强的水泥复合材料表现出的更大的弯曲和压缩性能。

#### 生物处理

已经进行了大量研究以寻找对纤维改性的环保方法。在这方面，植物纤维的生物处理由于低能量处理、更温和的反应条件、实施回收系统的可能性以及实现的纤维性能改进而越来越受欢迎。这些技术涉及使用从动物、植物或微生物中获得的酶、真菌、细菌或其他生物来源，以选择性地从植物纤维中去除非纤维素成分（例如，果胶、半纤维素和木质素）。

#### – 酶

酶是加速生化反应的生物催化剂。酶对天然纤维改性的主要作用是将纤维与其非纤维成分分离，同时提高清洁度、均质性、表面积和耐水性。在复合材料工业中应用于纤维的最常见的酶是纤维素酶、果胶酶、漆酶和木聚糖酶。纤维素酶是催化纤维素分解为较小的寡糖并最终分解为葡萄糖的水解酶。应限制它们的活性以保持纤维

强度，因此，它们的用途是在降解结晶纤维素之前降解无定形纤维素。纤维素酶通常用于加工棉花和其他基于纤维素的纤维。果胶酶是一组复杂的酶，参与果胶化合物的降解，导致纤维和非纤维成分的分离。漆酶负责木质素的降解，而木聚糖酶则分解纤维周围的半纤维素成分。

#### – 菌类

在生物复合材料领域，担子菌属物种的白腐真菌是唯一能够有效降解木质素的生物。它们合成的细胞外氧化酶不仅可以降解木质素，还可以降解多种非纤维素材料，包括树脂酸、脂肪酸和油，从而提高纤维强度。

#### – 细菌

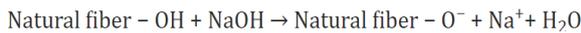
该方法涉及在植物纤维的存在下培养特定的细菌，主要是醋杆菌属物种，如 *A. xylinum*，以在其表面沉积纯纳米纤维素材料。用细菌纳米纤维素涂覆纤维可通过机械互锁增强纤维与基质的粘附性。

越来越多的研究评估了聚合物工业中天然纤维的生物处理方法，显示出作为增强剂的巨大潜力。例如，George 等人研究了用以下酶处理的大麻和亚麻纤维的性能：半纤维素（木聚糖酶）、果胶（PG：聚半乳糖醛酸酶）、木质素（漆酶）和纤维素（木聚糖酶 + 纤维素酶）在酶特异性条件下，这在参考文献中有详细解释。发现木聚糖酶和多聚半乳糖醛酸酶能有效去除半纤维素和果胶材料，产生更好的热性能和抗水能力。尽管酶法在天然纤维中产生了近 25% 的降解，但并未损害复合材料的性能。另一方面，Pickering 等人测试了不同担子菌（白腐真菌）、接合菌和子囊菌对大麻纤维的活性。他们概述说，尽管真菌处理降低了所有大麻纤维的拉伸强度和杨氏模量，但与未经处理的纤维复合材料相比，所得聚丙烯复合材料表现出更高的拉伸强度，因为它改善了润湿性和与聚丙烯基体的机械互锁性。这些结果证实有必要研究生物处理对天然纤维本身和所得复合材料的影响。因此，关于天然纤维的酶和真菌处理如何影响水泥和地质聚合物基复合材料的性能，仍有大量研究需要进行。

在用细菌纤维素涂覆植物纤维的背景下，Mohammadkazemi 等人报告了研究用从细菌 *Gluconacetobacter xylinus* 收获的纤维素涂覆的甘蔗渣纤维增强的水泥复合材料的性能的进展。研究结果表明，与未经处理的纤维水泥基复合材料相比，涂覆纤维素纤维增强的复合材料的抗弯强度提高了 68%，内部粘合强度提高了 40%，断裂韧性提高了近 70%。它们的优异行为归因于细菌纤维素的更易接近的羟基，这提供了与水泥基质的牢固界面。此外，细菌纤维素的高结晶度防止了纤维矿化，这是纤维素增强水泥复合材料呈现的一种特征性劣化机制。在以前的出版物中可以找到与天然纤维生物处理相关的大量文献。

## 化学处理

这些类型的处理可以去除天然纤维表面的杂质，从而提高纤维与基质的粘附性。根据一些研究，化学处理可以刺激天然纤维的活性羟基与基质发生反应。许多研究人员已经使用不同的化学物质来改性纤维表面，例如碱、硅烷、异氰酸酯和甲醛剂，以增强地质聚合物和水泥基体。碱处理是最古老和最著名的天然纤维改性方法之一。纤维处理最合理的碱溶液由氢氧化钠 (NaOH) 水溶液组成。通过碱处理进行的重要改性是去除包括半纤维素、木质素、果胶、脂肪和蜡在内的纤维成分，这些成分会暴露纤维素并增加表面粗糙度。此外，适当的碱处理可改变纤维素结构并增加纤维素结晶度，从而改善纤维与基体之间的界面结合。相反，较高浓度的碱处理会产生过多的脱木质素，从而导致纤维变弱或受损。以下方案代表已建立的 NaOH 与天然纤维中的羟基的化学反应：



已经进行了许多研究来分析碱处理对天然纤维及其地质聚合物和水泥复合材料的影响。

Malenab 等人使用 6 wt.% NaOH 溶液处理 48 h 和 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 10 wt.% 溶液 12 h 处理蕉麻纤维。他们观察到氧化铝盐处理能有效地在蕉麻纤维表面形成 AlOH<sub>3</sub> 沉积物。然后，他们合成了蕉麻纤维增强地质聚合物复合材料。与未经处理的纤维增强复合材料相比，经过氧化铝处理的纤维复合材料的抗弯强度提高了 65%。同样，Janne 等人用 6 wt.% NaOH 溶液处理蕉麻纤维以增强泡沫地质聚合物复合材料。这些研究人员观察到，经过处理的蕉麻纤维在 SEM 图像上显得更粗糙、更均匀。理论上，粗糙的表面应该有利于纤维-基体的互锁。发现含有处理过的纤维的复合材料的抗压强度和抗弯强度分别从 19.6 MPa 提高到 36.8 MPa，从 2.4 MPa 提高到 6.3 MPa。同样，Chen 等人将甜高粱纤维浸入 2 M NaOH 溶液中 12 小时，然后掺入飞灰地质聚合物复合材料中。作者选择 NaOH 溶液作为甜高粱纤维的预处理，因为它与地质聚合物基质的碱性环境相容。研究人员解释说，这种处理增强了纤维化并促进了表面粗糙度。此外，NaOH 处理提高了地质聚合物复合材料的劈裂拉伸强度和断裂韧性，劈裂拉伸试验清楚地表明了失效模式从脆性失效向延性失效的转变。

在另一项研究中，Kriven 等人分别用 0.5 wt.% NaOH 溶液和 5 wt.% NaOH 溶液 4 小时处理黄麻编织和纤维，以增强偏高岭土地质聚合物基质。他们发现，与未经处理的纤维增强的样品相比，经过处理的黄麻编织增强的地质聚合物表现出更高的拉伸强度和断裂伸长率。复合材料的抗拉强度从 8.8 MPa 提高到 14.5 MPa。他们还

注意到，碱溶液从纤维中去除了半纤维素部分，纤维表面变得粗糙，导致纤维与地质聚合物基体之间的摩擦增加。相反，Ribeiro 等人研究了用短微竹纤维增强的偏高岭土地质聚合物复合材料。竹纤维用去离子水和 NaOH 溶液处理。作者报告说，碱处理和水处理的纤维复合材料的抗弯强度达到了相似的值 (约 8 MPa)。另一方面，Zhou 等人评估了用大麻纤维增强的水泥复合材料的性能。大麻纤维用 2 wt.% Ca(OH)<sub>2</sub> 碱性溶液处理 14 小时。作者报告说，与未改性的纤维复合材料相比，经过处理的大麻纤维增强复合材料的抗压强度、抗拉强度和断裂韧性分别提高了 10%、17% 和 7-13%。此外，与未改性纤维复合材料相比，改性纤维复合材料的脆性降低 11%，延展性提高 10.8%。相应地，Sawsen 等人使用亚麻纤维来增强水泥基体，其中将亚麻纤维浸入 6 wt.% NaOH 溶液中 48 小时。与未改性纤维水泥复合材料相比，改性亚麻纤维增强复合材料的抗弯强度 (90 天) 高出 27%。

### 界面性能预处理方法的评估

在本节中，讨论了天然纤维的不同预处理方法，这些方法已开发用于改善复合材料的界面性能，其中成本效益和环境友好的参数可能会影响其更广泛的适用性。此外，由于不同植物物种之间成分的差异，天然纤维的类型似乎极大地影响了所选处理的功效。在这方面，例如，与角化黄麻纤维增强的复合材料相比，角化棉和剑麻纤维在水泥复合材料中表现出更高的性能，因此每种纤维中木质素的数量可能会影响氢键的形成，因此纤维间交联和角质化处理的成功。另一方面，用碱处理黄麻纤维增强的地质聚合物表现出增强的机械性能。一般而言，化学处理可以在纤维增强复合材料的界面性能中发挥主要作用，其中发现硅烷偶联剂可以提高界面性能，因为硅烷、处理过的纤维和基体之间的交联可以改善复合材料的性能。最终复合材料的拉伸和弯曲强度。另一方面，对植物纤维进行热处理会影响其物理、化学和机械性能，包括水含量、化学性质和纤维素结晶度，从而提高改性纤维的机械性能。然而，这些改进有时会导致复合材料性能的适度增加。例如，Cao 等人报道，由于纤维结晶度增加，红麻纤维的拉伸强度提高了 60% 以上，而最终复合材料的拉伸强度提高了 10%。

此外，生物处理旨在提供清洁的表面并降低植物纤维固有的亲水特性，以提高木质纤维素纤维与疏水复合基体之间的相容性。在这方面，Jayamani 等人对用化学、物理和生物方法处理的植物纤维进行了比较研究，其中与热处理相比，真菌处理是改善纤维特性的最有效方法。Ferreira 等人对热和化学预处理对植物纤维的影响进行了另一项比较研究。用聚合物涂层纤维增强的水泥复合材

料的界面剪切强度提高了 63%，而与用原始纤维增强的复合材料相比，用角化纤维增强的复合材料提高了 40%。还研究了在植物纤维上应用角质化和聚合物浸渍预处理的组合，其中界面剪切强度相对于未改性的复合材料增加了 183%。角化促进的尺寸稳定性以及聚合物涂层和基体之间的化学相互作用可以解释更大的粘合力。

因此，对文献的评估表明，应该对复合材料中不同类型纤维在特定处理下的行为进行更多的比较研究，以便清楚地阐明每种预处理方法的优缺点，从而确定它们的优缺点。应用的适用性，导致具有卓越性能的水泥或地质聚合物基复合材料。

### 五、水泥和地质聚合物复合材料中改性天然纤维-基体界面的研究

多年来，已经提出和开发了不同的方法来评估复合材料中纤维-基体界面的特性。在本节中，简要介绍了几种常用的技术，这些技术有助于了解改性纤维的物理和化学性质以及基于界面性质的复合材料的力学行为。

#### 微观结构研究

扫描电子显微镜 (SEM) 提供与复合材料中的界面结合相关的定性分析。在这方面，扫描电镜技术一般用于表征天然纤维的表面形态；断裂机制，例如纤维拉出、脱粘和失效表面的纤维断裂；以及纤维-基体界面处的微观结构。

根据经过预处理的纤维的微观结构变化，可以降低与基质的粘附力。观察主要基于检测光滑或粗糙表面、纤维降解以及材料从基质到纤维的沉积。人们普遍认为，粗糙的表面会增加锚固点的数量，因此可以提供更好的与基体的机械互锁。与天然纤维劣化有关，对水泥复合材料的几项研究报告了天然纤维通过碱性侵蚀而降解，特别是在富含钙离子的水泥基质中。此外，在水泥复合材料中，也有报道称氢氧化钙沉积在天然纤维表面并进入其管腔，导致纤维矿化、脆化和复合材料延展性损失。

关于界面区，纤维周围基体的微观结构是另一个重要的关注点。当界面区形成致密的微观结构时，可能会发生纤维断裂机制，而“更开放”的微观结构可能会因纤维拔出而导致失效。此外，纤维周围的界面间隙被认为是尺寸不稳定性，导致与基体的结合力降低。

几项研究收集了关于天然纤维的热、化学和生物处理对纤维-水泥基体界面的影响的定性证据。在热处理的主题上，已经观察到角化增加了填充，同时减少了纤维内腔，从而降低了纤维的吸水能力并提高了尺寸稳定性。此外，Ballesteros 等人发现角质化阻止了水泥水化产物在纸浆处理纤维的内腔中的渗透。相比之下，Ferreira 等人检测到对 curaua 和黄麻纤维进行角质化处理会导致

分层并降低纤维与基质的结合。

就天然纤维的热处理而言，Wei 等人指出，将剑麻纤维在通风烘箱中加热至 150°C 8 h 可阻止矿化过程，其中未发现纤维腔内有氢氧化钙沉积或空隙的迹象。他们从 XRD 分析中得出结论，热处理会导致更高的结晶度，从而防止石化过程。另一方面，热处理可能会导致纤维表面粗糙度增加，这归因于杂质的去除，从而导致更好的机械联锁。

谈到化学处理，还表明诸如硅烷基团和 NaOH 溶液等化学试剂会使植物纤维表面变得粗糙。前一种处理表明在壁微纤维的干燥和开裂过程中在纤维表面产生条纹，后一种处理通过去除非纤维素多糖起作用。此外，当化学试剂与天然纤维基团以及水泥水化产物反应时，纤维-水泥基体界面处的致密化机制可能会发生。例如，根据化学改性的椰壳纤维与水泥产品的反应，用润湿剂 (2-乙基己醇) 处理椰壳纤维可能会通过在处理过的纤维上形成一层胶凝层来有效地提高纤维-基体的粘附强度。此外，Ferreira 等人观察到碱性处理的剑麻纤维的粗糙度显著增加，导致更高的摩擦拔出，从而导致纤维除颤。还对剑麻纤维进行了混合预处理 (角化+苯乙烯丁二烯聚合物涂层)，在拉拔试验期间观察到纤维表面的一些原纤化和剥离效应。这些发现证实了改性纤维增强水泥复合材料相对于未改性复合材料的更高性能。该小组将增强的界面结合归因于聚合物涂层提供的化学锚定与角化过程提供的纤维结构的更紧密堆积之间的协同组合。然而，应根据纤维和基体的化学性质仔细选择偶联剂，因为一些研究强调了在某些化学处理的情况下复合材料性能较低。例如，Tonoli 等人指出，用硅烷剂 (氨丙基三乙氧基硅烷) 处理的桉树浆纤维在水泥基复合材料的老化循环中表现出加速的矿化和更高的脆化。关于用细菌菌株对天然纤维进行生物处理，Kazemi 等人观察到，沉积在甘蔗渣纸浆纤维表面上的纤维素增加了其粗糙度并阻止了水泥水化产物渗透到管腔中，从而产生了坚固的界面和增强的耐久性。

据报道，与碱处理天然纤维对地质聚合物复合材料的影响相关的结果相互矛盾。一方面，Janne 等人发现，用碱处理蕉麻纤维增强的粉煤灰地质聚合物显示出改善的纤维-基体界面，而 Sankar 等人检测到用碱处理纤维增强的偏高岭土地质聚合物的界面间隙和黄麻纤维。他们还指出了主要的拔出纤维机制，裂纹通过基体的传播在处理过的纤维周围偏转，从而证实了弱界面的存在。相应地，Ribeiro 等人对水洗竹纤维和碱处理竹纤维增强的偏高岭土地质聚合物进行了对比研究。SEM 显微照片显示了在复合材料断面上拉出的水洗竹纤维的印记，

从而证实了其于碱处理竹纤维增强的地质聚合物复合材料相比具有更高的力学性能。

相比之下，化学处理（例如用甲醛等化学试剂浸渍羊毛纤维）可在偏高岭土地质聚合物复合材料中产生良好的纤维界面性能。这得到了拉出的处理纤维的纤维印记的支持。此外，Malenab 等人发现，对废蕉麻进行 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 涂层处理增强了与粉煤灰地质聚合物基质的界面结合，如图 5 所示。这表明观察到的 Al(OH)<sub>3</sub> 表面沉积物在废蕉麻纤维上可以为基质提供额外的锚固点。还表明，以前在未经处理的增强复合材料中观察到的界面间隙在对废蕉麻纤维进行 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 涂层处理后得到改善。

### 结论

本文概述了天然纤维改性策略，以增强水泥和地质聚合物复合材料的纤维-基体界面处的纤维疏水性和物理化学相互作用。本综述中讨论的用作水泥和地质聚合物基体增强材料的常见改性天然纤维有大麻、剑麻、蕉麻、甘蔗渣、甜高粱、黄麻编织、软木、竹、桉树浆、椰壳纤维、库拉乌纤维和羊毛纤维，因为它们相对高比强度、弹性模量、低密度和成本。旨在改善上述纤维机械和物理性能的预处理方法主要包括化学试剂如氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钙 (Ca(OH)<sub>2</sub>)、硫酸铝 (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)、硅烷基团、2-乙基己醇、苯乙烯丁二烯、异氰酸酯、甲醛和醋酸纤维素生物聚合物。角质化、水热和热处理被讨论为用于改性天然纤维的常用方法。在聚合物涂层之前结合纤维预处理（例如角化）对水泥复合材料显示出协同作用。此外，还研究了用细菌纤维素涂覆植物纤维以增强水泥复合材料。

一般来说，用这些改性天然纤维增强的地质聚合物和水泥复合材料表现出良好的结构性能，例如界面强度、热稳定性和更高的机械性能。在这种情况下，主要研究了抗压强度、抗弯强度和劈裂抗拉强度，令人惊讶的是，对复合材料断裂韧性的测量的关注较少。此外，纤维的表面改性往往会降低吸水能力和凝固时间。此外，改性纤维的失效机制与纤维断裂、纤维拔出以及水泥和地质聚合物基体的脱粘有关。

分析文献，很明显应该更多地关注天然纤维在地质聚合物基质中的降解机制，因为据推测，水泥文献中提到的植物纤维的典型矿化过程尚未在地质聚合物复合材料中报道。这是可以预料的，因为矿化通常是由水化产物（可能是氢氧化钙）的沉积引起的，并且地质聚合物基质主要由硅铝酸盐材料组成。事实上，如果从纤维中释放出高浓度的多糖化合物，则天然纤维的存在会阻碍水泥基质的水合作用。此外，未来需要对用于室内和特

别是室外应用的纤维增强地质聚合物的耐久性进行研究，以从目前的合成纤维基复合材料转向基于天然纤维作为增强材料的替代方法。

另一方面，尽管基于植物纤维的木质素-半纤维素化合物选择性降解（通过使用酶、真菌和细菌物种）的生物预处理已被证明是增强树脂复合材料行为的有效策略，但仍需进一步研究需要在水泥和地质聚合物复合材料领域进行。

### 参考文献：

- [1]Biagiotti J., Puglia D., Kenny J.M. A review on natural fiber-based composites-part I: Structure, processing and properties of vegetable fibers. *J. Nat. Fibers*. 2004;1:37 - 68. doi: 10.1300/J395v01n02\_04.
- [2]Toniolo N., Boccaccini A.R. Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review. *Ceram. Int.* 2017;43:14545 - 14551. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.221.
- [3]Davidovits J. Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005. *Geopolym. Inst.* 2005;1:9 - 15.
- [4]Korniejenko K., Frączek E., Pytlak E., Adamski M. Mechanical Properties of Geopolymer Composites Reinforced with Natural Fibers. *Procedia Eng.* 2016;151:388 - 393. doi: 10.1016/j.proeng.2016.07.395.
- [5]Alomayri T., Low I. Synthesis and characterization of mechanical properties in cotton fiber-reinforced geopolymer composites. *J. Asian Ceram. Soc.* 2013;1:30 - 34. doi: 10.1016/j.jascers.2013.01.002.
- [6]Zollo R.F. Fiber-reinforced concrete: An overview after 30 years of development. *Cem. Concr. Compos.* 1997;19:107 - 122. doi: 10.1016/S0958-9465(96)00046-7.
- [7]Foti D. Use of recycled waste pet bottles fibers for the reinforcement of concrete. *Compos. Struct.* 2013;96:396 - 404. doi: 10.1016/j.compstruct.2012.09.019.
- [8]Khan M., Ali M. Use of glass and nylon fibers in concrete for controlling early age micro cracking in bridge decks. *Constr. Build. Mater.* 2016;125:800 - 808. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.111.
- [9]Balaguru P., Ramakrishnan V. Properties of lightweight fiber reinforced concrete. *Spec. Publ.* 1987;105:305 - 322.
- [10]Merli R., Preziosi M., Acampora A., Lucchetti M.C., Petrucci E. Recycled fibers in reinforced concrete: A systematic literature review. *J. Clean. Prod.* 2020;248:119207. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119207.